

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/095122 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06M 15/61,
15/356, C11D 3/37

(DE). GRIMM, Günther [DE/DE]; Giselherplatz 71,
67069 Ludwigshafen (DE). FREUND, Torsten [DE/DE];
Römerweg 17c, 67117 Limburgerhof (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05424

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2002 (16.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 24 387.1 18. Mai 2001 (18.05.2001) DE

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DETERING, Jürgen
[DE/DE]; Robert-Koch-Weg 5, 67117 Limburgerhof

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROPHOBICALLY MODIFIED POLYETHYLENIMINES AND POLYVINYLAMINES FOR WRINKLE-RESIS-
TANT FINISHING OF TEXTILES CONTAINING CELLULOSE

(54) Bezeichnung: HYDROPHOB MODIFIZIERTE POLYETHYLENIMINE UND POLYVINYLAMINE ZUR ANTIKNITTER-
AUSRÜSTUNG VON CELLULOSEHALTIGEN TEXTILIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for providing wrinkle-resistant finishing to textiles containing cellulose by treating the textiles with a finishing agent and drying the treated textiles, wherein the finishing agent contains one or more water-soluble or water-dispersible, hydrophobically modified polyethylenimine and/or polyvinylamine. Suitable hydrophobically modified polyethylenimine are hydrophobically modified ethylenimine homopolymers, hydrophobically modified polyamidoamine or polyvinylamine graft polymers. Suitable hydrophobically modified polyvinylamines are hydrophobically modified, at least partially saponified homopolymers and copolymers of N-vinylcarboxylic acid amides. The polyethylenimines and polyvinylamines can be crosslinked with polyfunctionally crosslinking compounds, quaternized and/or modified by reaction with alkylene oxides, dialkyl carbonates, alkylene carbonates and/or C₁-C₄-carboxylic acids. Suitable hydrophobing reagents are selected from the group consisting of long-chained linear or branched linear carboxylic acids, linear or branched alkyl halogenides, alkyl epoxides, alkylketen dimers, cyclic dicarboxylic acid anhydrides, alkylisocyanates and chloroformic acid esters of fatty alcohols.

WO 02/095122 A1

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien durch Behandeln der Textilien mit einem Ausrüstungsmittel und Trocknen der behandelten Textilien, wobei das Ausrüstungsmittel eines oder mehrere wasserlösliche oder wasserdispersierbare hydrophob modifizierte Polyethylenimine und/oder Polyvinylamine enthält. Geeignete hydrophob modifizierte Polyethylenimine sind hydrophob modifizierte Homopolymerisate von Ethylenimin, hydrophob modifizierte Pfropfpolymerisate von Polyamidoaminen oder von Polyvinylaminen. Geeignete hydrophob modifizierte Polyvinylamine sind hydrophob modifizierte, zumindest teilverseifte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden. Die Polyethylenimine und Polyvinylamine können mit polyfunktionellen vernetzend wirkenden Verbindungen vernetzt sein, quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Dialkylcarbonaten, Alkylencarbonaten und/oder C₁-C₄-Carbonsäuren modifiziert sein. Geeignete Hydrophobierungsreagenzien sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus langkettigen linearen oder verzweigten linearen Carbonsäuren, linearen oder verzweigten Alkylhalogeniden, Alkylepoxiden, Alkylketen-Dimeren, cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, Alkylisocyanaten und Chlorameisensäureestern von Fettalkoholen.



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5 **Hydrophob modifizierte Polyethylenimine und Polyvinylamine zur**
 Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien

10 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Antiknitterausrüstung cellulosehaltiger Textilien, die
Verwendung hydrophob modifizierter Polyethylenimine und Polyvinylamine als
Antiknitteradditive sowie Textilbehandlungsmittel, feste und flüssige Waschmittelformu-
lierungen und Wäschepflegespülmittel, die die hydrophob modifizierten Polyethylenimine
und Polyvinylamine enthalten.

15 Cellulosehaltige Textilien werden beispielsweise durch Behandlung mit Konden-
sationsprodukten aus Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd pflegeleicht ausgerüstet. Die
Ausrüstung erfolgt dabei während der Herstellung der Textilmaterialien. Bei der Aus-
rüstung verwendet man häufig weitere Zusätze wie weichmachende Verbindungen. Die so
veredelten Textilien besitzen gegenüber den unbehandelten Cellulose-Textilien nach dem
20 Waschprozess den Vorteil, dass sie weniger Knitter und Falten aufweisen, leichter zu
bügeln und weicher und glatter sind.

Aus der WO 92/01773 ist der Einsatz von mikroemulgierten Aminosiloxanen in Weich-
spülern zur Reduzierung der Knitter- und Faltenbildung während des Waschprozesses
25 (Knitterarmausrüstung) bekannt. Gleichzeitig soll durch die Verwendung der
Aminosiloxane das Bügeln erleichtert werden.

Aus der WO 98/4772 ist ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Materialien
bekannt, wobei man eine Mischung aus einer Polycarbonsäure und einem kationischen
30 Weichmacher auf die textilen Materialien aufbringt. Man erreicht damit einen
Knitterschutz.

- 2 -

Aus der EP-A 0 300 525 sind Weichspüler auf Basis von vernetzbaren aminofunktionalisierten Siliconen bekannt, die einen Knitterschutz bzw. einen Bügelleichteffect für die damit behandelten Textilien bewirken.

- 5 Aus der WO 99/55953 sind Formulierungen bekannt, die einen Antiknittereffekt bei den behandelten Textilien bewirken. Die Formulierungen bestehen aus Gleitmitteln, Polymeren, die für Dimensions- und Formstabilität der Textilien sorgen, Lithiumsalzen und optional weiteren Inhaltsstoffen wie Weichmachern, ionischen und nichtionischen Tensiden, geruchsbindenden Substanzen und Bakteriziden. Das Aufbringen der
10 Formulierung auf das Textilgut erfolgt vorzugsweise durch Sprühen.

- EP-A 0 978 556 beschreibt ein Gemisch aus einem Weichmacher und einer Vernetzerkomponente mit kationischen Eigenschaften als Mittel zur Ausstattung von Textilien mit einem Knitter- und Faltenschutz, sowie ein Verfahren zur Antiknitterausrüstung von
15 Textilien.

- WO 00/24853 beschreibt eine Weichspülformulierung, die einen Antiknittereffekt bei den behandelten Textilien bewirkt. Als die Knitterneigung der Textilien reduzierende Agentien werden bevorzugt modifizierte Silikone wie Aminopolydimethylsiloxan-Polyalkylenoxid-
20 Copolymere oder sulfatierte oder sulfonierte Pflanzenöle wie sulfatiertes Rizinusöl eingesetzt.

- Aufgabe der Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien sowie weitere Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung
25 solcher Textilien bereitzustellen.

- Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien durch Behandeln der Textilien mit einem Ausrüstungsmittel und Trocknen der behandelten Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel eines oder mehrere hydrophob modifizierte Polyethylenimine und/oder
30 Polyvinylamine in gelöster oder dispergierter Form enthält.

- Gelöst wird die Aufgabe auch durch Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung cellulosehaltiger Textilien, die die hydrophob modifizierten Polyethylenimine und/oder die
35 hydrophob modifizierten Polyvinylamine enthalten.

- 3 -

Polyethylenimine

5 Als Polyethylenimine, die erfindungsgemäß in hydrophob modifizierter Form als Antiknitteradditive eingesetzt werden, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung die Homopolymerisate von Ethylenimin (Aziridin) oder dessen höherer Homologe sowie die Pffropfpolymerisate von Polyamidoaminen oder Polyvinylaminen mit Ethylenimin oder
10 dessen höheren Homologen verstanden. Die Polyethylenimine können unvernetzt oder vernetzt vorliegen, quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Dialkyl- oder Alkylencarbonaten oder C₁- bis C₄-Carbonsäuren modifiziert sein.

A Homopolymerisate von Ethylenimin (Aziridin)

15 Als Polyethylenimine, die hydrophob modifiziert werden, können Polyethylenimin-Homopolymerisate eingesetzt werden, die in unvernetzter oder vernetzter Form vorliegen können. Die Polyethylenimin-Homopolymerisate können nach bekannten Verfahren, wie z. B. in Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl. 1992, S. 3532-3533, oder in Ullmanns
20 Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl. 1974, Bd. 8, S. 212 – 213 und der dort angegebenen Literatur beschrieben, hergestellt werden. Sie besitzen ein Molekulargewicht im Bereich von ca. 200 bis 1 000 000 g/mol. Dabei werden höhermolekulare Polymerisate durch Vernetzen mit polyfunktionellen Verbindungen erhalten.

25 Geeignete polyfunktionelle, vernetzend wirkende Verbindungen sind beispielsweise Diisocyanate wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat, Dihalogenalkane wie 1,2-Dichlorethan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan, Diepoxide wie Oligo- und Polyethylenglycolbisepoxide, Epihalogenhydrine wie Epichlorhydrin, Bischlorhydrinether
30 von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten, Alkylencarbonate wie Ethylencarbonat und Propylencarbonat und Bischlorformiate wie 2,2-Dimethylpropylenbischlorformiat.

B Pfropfpolymerisate von Polyamidoaminen mit Ethylenimin

5

Polyethylenimine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymere, die durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin erhältlich sind. Diese können mit den unter A genannten Vernetzern vernetzt sein.

10

Gepfropfte Polyamidoamine sind zum Beispiel aus der US-A-4 144 123 oder DE-B-24 34 816 bekannt. Die Polyamidoamine sind beispielsweise erhältlich durch Kondensation von

(i) Polyalkylenpolyaminen, die im Gemisch mit Diaminen vorliegen können, mit

15

(ii) mindestens zweibasischen Carbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure sowie deren Estern, Säurechloriden oder Anhydriden, die im Gemisch mit bis zu 50 mol-% einbasigen Aminosäuren, einbasigen Hydroxycarbonsäuren und/oder einbasigen Carbonsäuren vorliegen können,

20

im Molverhältnis von (i) zu (ii) von 1 : 0,5 bis 1 : 2.

25

Unter Polyalkylenpolyaminen werden Verbindungen verstanden, die mindestens 3 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten, zum Beispiel Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin und N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin.

30

Geeignete Diamine sind beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin oder α,ω -Diaminoverbindungen von Polyalkylenoxiden.

35

- 5 -

Die Kondensation der Verbindungen (i) und (ii) erfolgt wie zum Beispiel in EP-B 0 703 972 beschrieben.

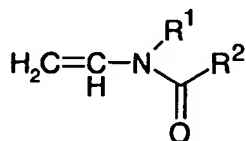
- 5 Die Pfropfpolymerisate enthalten im allgemeinen 10 bis 90 Gew.-% Polyamidoamine als Pfropfgrundlage und 90 bis 10 Gew.-% Ethylenimin als Pfropfaufgabe.

C Pfropfpolymerisate von Polyvinylaminen mit Ethylenimin

10

Polyethylenimine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymere, die durch Pfropfen von Polyvinylaminen mit Ethylenimin erhältlich sind. Polyvinylamine sind durch vollständige oder teilweise

15 Formel (I)



(I)

20

worin $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

erhältlich und sind unter E und F (siehe unten) näher beschrieben. Der Verseifungsgrad beträgt im allgemeinen 5 bis 100 %. Die Pfropfpolymerisate können mit den unter A

25 genannten Vernetzern vernetzt sein.

Die Pfropfpolymerisate enthalten im allgemeinen 10 bis 90 Gew.-% Polyvinylamine als Pfropfgrundlage und 90 bis 10 Gew.-% Ethylenimin als Pfropfaufgabe.

30

D Polyalkylenimine

- 6 -

Unter Polyethyleniminen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden auch die den unter A bis C aufgeführten Verbindungen entsprechenden Polymerisate von höheren Homologen des Ethylenimins, wie Propylenimin (2-Methylaziridin), 1- oder 2-Butylenimin (2-Ethylaziridin bzw. 2,3-Dimethylaziridin), verstanden. Bevorzugt sind jedoch die
5 Polymerisate des Ethylenimins.

Die unter A bis D genannten Polyethylenimine können durch Umsetzung mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, Alkylencarbonaten wie Ethylencarbonat oder
10 Propylencarbonat, oder C₁-C₄-Carbonsäuren modifiziert sein. Die Modifizierung kann vor oder nach der Hydrophobierung (siehe unten) erfolgen.

Die unter A bis D genannten Polyethylenimine bzw. Polyvinylamine können auch in quaternisierter Form vorliegen. Geeignete Quaternisierungsmittel sind Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Methyljodid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Die Quaternisierung kann vor oder nach der Hydrophobierung (siehe unten) erfolgen.

20 Polyvinylamine

Als Polyvinylamine, die erfindungsgemäß in hydrophob modifizierter Form als Antiknitteradditive eingesetzt werden, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung die Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden, die zumindest teilweise
25 verseift sind, verstanden. Die Polyvinylamine können unvernetzt oder vernetzt vorliegen, quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Dialkyl- oder Alkylencarbonaten oder C₁- bis C₄-Carbonsäuren modifiziert sein.

30 E Zumindest teilverseifte N-Vinylcarbonsäureamid-Homopolymerisate

Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der obenstehenden Formel (I) aus. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid (R¹ = R² = H in Formel I), N-Vinyl-N-methylformamid (R¹ = Methyl, R² = H in Formel I), N-Vinylacetamid (R¹ = H, R² = Methyl in Formel I), N-Vinyl-N-
35

- 7 -

methylacetamid ($R^1 = R^2 = \text{Methyl}$ in Formel I) und N-Vinyl-N-ethylacetamid ($R^1 = \text{Ethyl}$, $R^2 = \text{Methyl}$ in Formel I). Bevorzugt ist N-Vinylformamid.

5 F Zumindest teilverseifte N-Vinylcarbonsäureamid-Copolymerisate

Polyvinylamine im Sinne der Erfindung sind auch die Copolymerisate aus

- (a) 0,1 bis 100 mol-% N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel I und
- 10 (b) 0 bis 99,9 mol-% Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkohol, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N,N-Divinylethylenharnstoff und/oder N-Vinylimidazol,
- 15 wobei die Summe aus (a) und (b) 100 mol.-% ergibt, die zumindest teilverseift sind.

Die Polymerisate weisen einen K-Wert von 5 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13, Seiten 58 - 64 und 71 - 74 (1932) in 5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) auf.

- 20 Geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind die unter E genannten Verbindungen. Bevorzugt ist N-Vinylformamid.

- Die unter E und F genannten Polymere sind zumindest teilverseift, das heißt die ursprünglich in den Polymerisaten vorhandenen Amidgruppen sind zu 5 bis 100%, bevorzugt zu 20
- 25 bis 100%, besonders bevorzugt zu 40 bis 100% durch Verseifung in Aminogruppen umgewandelt worden. Die Verseifung kann sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium erfolgen.

- Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Vinylamin-Einheiten enthaltenden
- 30 Polymere und Copolymere erfolgt nach Verfahren, wie sie z. B. aus US-A-4 421 602, EP-A-0 216 387 und EP-A-0 251 182 bekannt sind.

Die unter E und F genannten Polyvinylamine können auch vernetzt sein. Als Vernetzer sind die unter A genannten Vernetzer geeignet.

Die unter E und F genannten Polyvinylamine können durch Umsetzung mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, Alkylencarbonaten wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat oder C₁-C₄-Carbonsäuren modifiziert sein. Die Modifizierung kann vor
5 oder nach der Hydrophobierung (siehe unten) erfolgen.

Die unter E und F genannten Polyvinylamine können auch in quaternisierter Form vorliegen. Geeignete Quaternisierungsmittel sind Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Methyljodid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Die
10 Quaternisierung kann vor oder nach der Hydrophobierung (siehe unten) erfolgen.

Hydrophobe Modifizierung

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyethylenimine A bis D und Polyvinylamine E und F sind hydrophob modifiziert. Hydrophob modifiziert im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass in den unter A bis F aufgeführten Polymeren die Wasserstoffatome der primären und sekundären Aminogruppen teilweise durch lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylcarboxyreste mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise
20 14 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, die weitere Substituenten wie Carboxylgruppen tragen können, ersetzt sind.

Hydrophob modifiziert werden die oben unter A bis F beschriebenen Polymere durch Umsetzung mit

- 25
- langkettigen linearen oder verzweigten Carbonsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkylenrest, wie Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure,
30 Behensäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure und deren Gemischen, bevorzugt Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, oder der Säurechloride, Ester oder Anhydride der genannten Carbonsäuren,

- 9 -

- linearen oder verzweigten Alkylhalogeniden mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, wie Tetradecylchlorid, Hexadecylchlorid, Octadecylchlorid und deren Gemischen,
- 5 • Alkylepoxiden mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen, wie Hexadecenyloxid und Octadecenyloxid und deren Gemischen,
- Alkylketen-Dimeren mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, wie Laurylketen-, Palmitylketen-, Stearylketen- und Oleylketen-Dimeren und deren Gemischen,
- 10 • cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, insbesondere alkylsubstituierten Bernsteinsäureanhydriden mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atome im Alkylrest, wie Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Tetradecylbernsteinsäureanhydrid, Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid und deren Gemischen,
- 15 • Alkylisocyanaten mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, wie Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Octadecylisocyanat und deren Gemischen, oder
- 20 • Chlorameisensäureestern von Fettalkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen.

Der Hydrophobierungsgrad beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% der oben genannten Hydrophobierungsreagentien, bezogen auf das Gewicht des fertigen Produkts.

25

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der hydrophob modifizierten Polyethylenimine und Polyvinylamine in Ausrüstungsmitteln zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien. Ausrüstungsmittel sind beliebige flüssige Formulierungen, die die hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine zur Applikation auf das Textilgut in gelöster oder dispergierter Form enthalten. Die erfindungsgemäßen Ausrüstungsmitteln können beispielsweise als Ausrüstungsmittel im engeren Sinne bei der Herstellung der Textilien oder in Form einer wässrigen Waschflotte oder als flüssiges Textilbehandlungsmittel vorliegen. Als Lösemittel eignen sich z.B. Wasser, Alkohole wie

30

35

Methanol, Ethanol und Propanol, THF oder deren Mischungen. So ist es beispielsweise möglich, im Zusammenhang mit der Textilherstellung die Textilien mit dem Ausrüstungsmittel zu behandeln. Textilien, die noch nicht oder nur unzureichend mit Ausrüstungsmittel behandelt worden sind, können beispielsweise im Heimbereich vor oder
5 nach dem Waschen, beispielsweise beim Bügeln, mit einem Textilbehandlungsmittel, das die hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine enthält, behandelt werden. Es ist aber auch möglich, die Textilien im Hauptwaschgang oder nach dem Hauptwaschgang im Pflege- oder Weichspülgang der Waschmaschine mit hydrophob modifizierten Polyethylenimininen oder Polyvinylaminen zu behandeln.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der hydrophob modifizierten Polyethylenimine und Polyvinylamine bei der Herstellung der Textilien, bei der Behandlung der Textilien vor und nach dem Waschen, im Textilwäsche-Hauptwaschgang, im Textilwäsche-Weichspülgang und beim Bügeln. Hierfür benötigt
15 man jeweils unterschiedliche Formulierungen.

Bei der Behandlung vor oder nach der Textilwäsche kann ein Textilbehandlungsmittel als Ausrüstungsmittel eingesetzt werden, das außer hydrophob modifizierten Polyethylenimininen oder Polyvinylaminen in gelöster oder dispergierter Form ein
20 oberflächenaktives Mittel enthält. Bei dieser Behandlung werden die cellulosehaltigen Textilien beispielsweise mit den hydrophob modifizierten Polyethylenimininen oder Polyvinylaminen besprüht, wobei die Auftragsmenge im allgemeinen 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 7, besonders bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilguts, betragen kann. Das Ausrüstungsmittel kann aber auch dadurch
25 auf das Textilgut appliziert werden, dass man die Textilien in ein Bad taucht, das im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilguts, hydrophob modifizierte Polyethylenimine oder Polyvinylamine gelöst oder dispergiert enthält. Das Textilgut wird entweder nur kurzzeitig in das Bad getaucht oder kann auch darin für einen Zeitraum von beispielsweise 1 bis 30 Min.
30 verweilen.

Die cellulosehaltigen Textilien, die mit dem Ausrüstungsmittel entweder durch Sprühen oder durch Tauchen behandelt worden sind, werden gegebenenfalls abgedrückt und getrocknet. Das Trocknen kann hierbei an der Luft erfolgen oder auch in einem Trockner
35 oder auch dadurch, dass man das behandelte Textilgut heiß bügelt. Durch das Trocknen

- 11 -

wird das Ausrüstungsmittel auf dem Textilgut fixiert. Die hierfür jeweils günstigsten Bedingungen können leicht mit Hilfe von Versuchen bestimmt werden. Die Temperatur beim Trocknen, einschließlich des Bügelns, beträgt im allgemeinen 40 bis 150 °C, vorzugsweise 60 bis 110 °C. Für das Bügeln eignet sich insbesondere das Baumwollprogramm des Bügeleisens. Die Textilien, die nach dem oben beschriebenen Verfahren mit den hydrophob modifizierten Polyethylenimininen oder Polyvinylaminen in gelöster oder dispergierter Form behandelt worden sind, weisen einen ausgezeichneten Knitter- und Faltenschutz auf, der über mehrere Wäschen bestehen bleibt. Ein Bügeln der Textilien ist häufig nicht mehr erforderlich. Die so behandelten Textilien besitzen zusätzlich einen Faser- und Farbschutz.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Textilbehandlungsmittel, enthaltend

- a) 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins,
- b) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer und/oder nichtionischer Tenside,
- d) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Inhaltsstoffe wie weitere Netzmittel, Weichmacher, Gleitmittel, wasserlösliche, filmbildende und adhesive Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und Sprühhilfsmittel, und
- e) 0 bis 99,9 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.

Bevorzugte Silicone b) sind aminogruppenhaltige Silicone, die vorzugsweise in microemulgierter Form vorliegen, alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte Silicone, Polyalkylenoxid-Polysiloxane, Polyalkylenoxid-Aminopolydimethylsiloxane, Silicone mit quartären Ammoniumgruppen (Siliconquats) und Silicontenside.

- 12 -

Geeignete Weichmacher oder Gleitmittel sind beispielsweise oxidierte Polyethylene oder paraffinhaltige Wachse und Öle. Geeignete wasserlösliche, filmbildende und adhesive Polymere sind beispielsweise (Co)polymere auf Basis von Acrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylformamid, N-Vinylimidazol, Vinylamin, N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten, 5 N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester und/oder Vinylsulfonat. Die vorstehend genannten basischen Monomeren können auch in quaternierter Form eingesetzt werden.

Falls die Textilverbehandlungsformulierung auf das Textilgut gesprüht wird, kann die 10 Formulierung zusätzlich ein Sprühhilfsmittel enthalten. In manchen Fällen kann es außerdem von Vorteil sein, der Formulierung Alkohole wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol oder Propylenglykol zuzusetzen. Weitere übliche Additive sind Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel in den 15 hierfür üblichen Mengen.

Das Textilbehandlungsmittel kann auch beim Bügeln des Textilguts nach der Wäsche im allgemeinen durch Sprühen appliziert werden. Das Bügeln wird dadurch nicht nur erheblich erleichtert, die Textilien werden zusätzlich mit einem langanhaltenden Knitter- 20 und Faltenschutz ausgestattet.

Der Einsatz der hydrophob modifizierten Polyethylenimine und Polyvinylamine kann auch beim Waschen der Textilien im Hauptwaschgang der Waschmaschine erfolgen.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch eine feste Waschmittelformulierung, enthaltend

- a) 0,05 bis 20 Gew.% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins,
- 30 b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- d) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,

35

- 13 -

- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,
- f) 0 bis 60 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, kationische Tenside, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,

wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

Eine erfindungsgemäße feste Waschmittelformulierung liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine flüssige Waschmittelformulierung enthaltend

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins,
- b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,
- f) 0 bis 60 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, kationische Tenside, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, nicht wässrige Lösemittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine,
- g) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

Geeignete Silicone b) sind die oben genannten Silicone.

Geeignete anionische Tenside c) sind insbesondere:

- 5
- (Fett)alkoholsulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat;
 - 10 - sulfatierte alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate). Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid;
 - 15 - lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzosulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzosulfonate und-Alkyltoluolsulfonate;
 - Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate;
 - Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.
 - 20 Die genannten anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumionen wie Hydroxyethylammonium, Di(hydroxyethyl)ammonium und Tri(hydroxyethyl)ammonium.
 - 25 Geeignete nichtionische Tenside c) sind insbesondere:
 - alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Diese können mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole,
 - 30 die mindestens zwei Moleküle eines der vorstehend genannten Alkylenoxide addiert enthalten. Hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Die nichtionischen Tenside enthalten pro Mol Alkohol im allgemeinen 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise enthalten diese als Alkylenoxid
 - 35

- 15 -

Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des bei der Herstellung verwendeten Alkoxylierungskatalysators weisen die Alkoxylate eine breite oder enge Alkylenoxid-Homologenverteilung auf;

- Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C₆- bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten;
- N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

Geeignete anorganische Builder d) sind insbesondere:

- kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Als Zeolithen geeignet sind insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg, oder Ammonium ausgetauscht ist;
- kristalline Silicate wie insbesondere Disilicate oder Schichtsilicate, z.B. δ -Na₂Si₂O₅ oder β -Na₂Si₂O₅. Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate;
- amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat oder amorphes Disilicat;
- Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat;
- Polyphosphate wie z.B. Pentanatriumtriphosphat.

Geeignete organische Cobuilder e) sind insbesondere niedermolekulare, oligomere oder polymere Carbonsäuren.

- Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren sind beispielsweise Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z. B. Agaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Imidodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Nitrilotriessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure,

- 16 -

Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Ethylendiamindibbernsteinsäure und Methyl- und Ethylglycindiessigsäure;

- Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure, Methacrylsäure, C₂-C₂₂-Olefine wie z.B. Isobuten oder langkettige α -Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen und Styrol. Bevorzugt verwendet man die Homopolymeren der Acrylsäure sowie Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäure. Weiterhin eignen sich Polyasparaginsäuren als organische Cobuilder. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt.

Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze wie z.B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat oder Natriumcarbonat-Perhydrat oder Percarbonsäuren wie z.B. Phthalimidopercapronsäure.

Als Bleichaktivatoren eignen sich beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetythyldiamin (TAED), Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat.

- Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen oder Peroxidasen.

Geeignete Farbübertragungsinhibitoren sind beispielsweise Homo- und Copolymere des 1-Vinylpyrrolidons, des 1-Vinylimidazols oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids. Auch mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymere des 4-Vinylpyridins eignen sich als Farbübertragungsinhibitoren.

Eine detaillierte Beschreibung der genannten Waschmittelinhaltsstoffe findet man z.B. in WO 99/06524 oder WO 99/04313 und in Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, S. 272-304.

Die Konzentration der hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine in der Waschflotte beträgt beispielsweise 10 bis 5000 ppm und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 bis 1000 ppm. Die mit den hydrophob modifizierten Polyethylenimininen oder Polyvinylaminen im Hauptwaschgang der Waschmaschine behandelten Textilien

- 17 -

knittern nicht nur deutlich weniger als unbehandelte Textilien. Sie sind auch leichter zu bügeln, weicher und glatter, dimensions- und formstabiler und sehen nach mehrmaligem Waschen aufgrund ihres Faser- und Farbschutzes weniger „gebraucht“ aus, weisen also weniger Fusseln und Knoten und eine geringere Farbschädigung bzw. -verblassung auf.

5

Der Einsatz der hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine kann im sogenannten Weich- oder Pflegespülgang nach dem Hauptwaschgang erfolgen. Die Konzentration der hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine in der Waschflotte beträgt beispielsweise 10 bis 5000 ppm und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 bis 1000 ppm. Für einen Weich- bzw. Pflegespüler typische Inhaltsstoffe können ggf. in der Spülflotte vorhanden sein. Auch die auf diese Weise behandelten Textilien besitzen nach dem Trocknen auf der Leine oder bevorzugt im Wäschetrockner einen sehr guten Knitterschutz, der mit den bereits oben beschriebenen positiven Auswirkungen auf das Bügeln verbunden ist. Der Knitterschutz kann durch ein einmaliges kurzes Bügeln der Textilien nach dem Trocknen noch deutlich verstärkt werden. Die Behandlung im Weich- oder Pflegespülgang wirkt sich zusätzlich günstig auf die Formstabilität der Textilien aus. Weiterhin wird die Bildung von Knoten und Fusseln gehemmt und werden Farbschädigungen unterdrückt.

20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Wäschepflegespülmittel, enthaltend

- a) 0,05 % bis 40 Gew.% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins,
- 25 b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids,
- d) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside und
- 30 e) 0 bis 30 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Gleitmittel, Benetzungsmittel, filmbildende Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel, und

35

- 18 -

f) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

5 Geeignete Silicone b) sind die oben genannten Silicone.

Bevorzugte kationische Tenside c) sind ausgewählt aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoaminester und Imidazoliumsalze. Diese sind
10 vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-% in den Wäschepflegespülmitteln enthalten. Beispiele sind quartäre Diesterammoniumsalze, die zwei C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)yl-carbonyloxy(mono- bis pentamethylen)-Reste und zwei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

15

Quartäre Diesterammoniumsalze sind weiterhin insbesondere solche, die einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxytrimethylen-Rest, der am mittleren C-Atom der Trimethylen-Gruppierung einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxy-Rest trägt, und drei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion
20 beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Tetraalkylammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₁- bis C₆-Alkyl-Reste und zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)yl-Reste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

25

Quartäre Diamidoammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)ylcarbonylaminoethylen-Reste, einen Substituenten ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Polyoxyethylen mit bis zu 5 Oxyethylen-Einheiten und als vierten Rest eine Methylgruppe am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise
30 Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

Amidoaminoester sind insbesondere tertiäre Amine, die als Substituenten am N-Atom einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonylamino(mono- bis trimethylen)-Rest, einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxy(mono- bis trimethylen)-Rest und eine Methylgruppe tragen.

35

- 19 -

Imidazoliniumsalze sind insbesondere solche, die in der 2-Position des Heterocyclus einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)ylrest, am neutralen N-Atom einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)ylcarbonyl(oxy oder amino)ethylen-Rest und am die positive Ladung tragenden N-Atom Wasserstoff, Methyl oder Ethyl tragen, Gegenionen sind hierbei beispielsweise Chlorid, Bromid, 5 Methylsulfat oder Sulfat.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

10 Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt.

15 Beispiel 1

Amidierung von Polyethylenimin (MW 25 000) mit Stearinsäure

In einer 2 l-Rührapparatur mit aufgesetzter Destillationsbrücke wurden 680 g 20 Polyethylenimin (MW 25 000) unter Stickstoffatmosphäre auf 150°C erhitzt. Portionsweise wurden 45 g Stearinsäure zugegeben. Die Mischung wurde anschließend für 24 h bei 180°C gerührt, wobei man das anfallende Reaktionswasser abdestillierte. Man erhielt ein hochviskoses, wasserlösliches Produkt.

25

Beispiel 2

Umsetzung eines kationischen Polymeren mit Alkylketendimer

30 649 g einer 23 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Polymeren aus Diethylentriamin und Adipinsäure (Gewichtsverhältnis 40 : 60), welches mit Ethylenimin (im Gewichtsverhältnis 1 : 1) gepfropft und anschließend mit einem Polyethylenoxidbischlorhydrinvernetzer (34 Ethylenoxideinheiten, 30 Gew.-% bezogen auf das fertige Polymer) vernetzt worden war (Gesamtmolmasse 2 000 000), wurden auf 90°C erwärmt. Zu dieser Mischung 35 wurde eine Lösung von 0,97 g Stearyldiketen (Lactongehalt: 87,8 %) in 5 ml THF

- 20 -

gegeben. Die Mischung wurde anschließend 3 h bei 90°C gerührt. Die geringe THF-Menge wurde dabei abdestilliert. Man erhielt eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23 %.

5 **Beispiel 3**

Quaternisierung eines mit Stearinsäure modifizierten Polyethylenimins

Die Amidierung von Polyethylenimin (MW 25 000) mit Stearinsäure erfolgte analog
10 Beispiel 1.

4,6 g des so hergestellten Produkts wurden in 50 ml Toluol gelöst. Bei 100°C wurden langsam 26,7 g Dimethylsulfat zugetropft. Das Produkt fiel im Lauf der Reaktion aus. Die Mischung wurde weitere 5 h bei 100°C gerührt. Anschließend wurde Toluol dekantiert und
15 der verbleibende feste Rückstand gründlich mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt ein gelbliches wasserlösliches Wachs.

20 **Beispiel 4**

Hydrophobierung von Polyethylenimin mit Stearinsäure und anschließende Alkoxylierung

Die Amidierung von Polyethylenimin (MW 25 000) mit Stearinsäure erfolgte analog
25 Beispiel 1.

500 g des so hergestellten Produkts wurden in 500 g Wasser gelöst und auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 433 g Ethylenoxid aufgegast. Man erhielt eine wässrige Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 65 %.

30

Beispiel 5

Alkoxylierung von Polyethylenimin und anschließende Hydrophobierung durch
35 Veresterung mit Stearinsäurechlorid

- 21 -

2,1 kg einer 60 gew.- %igen wässrigen Lösung von Polyethylenimin (MW 2000) wurden bei 100°C mit 1,15 kg Ethylenoxid umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 50°C mit 125 g einer 50 gwe.- %iger wässriger Lösung von Kaliumhydroxid und mit 1,15 l Xylol versetzt. Das Wasser wurde ausgekreist und das Reaktionsgemisch bei 150°C mit 7,78 kg Ethylenoxid umgesetzt. Xylol wurde abdestilliert, das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf gestrippt und das Wasser destillativ abgetrennt.

500 g des so erhaltenen wasserfreien Produkts wurden auf 80°C erwärmt. Während 15 min wurden 10,0 g Stearinsäurechlorid zugegeben und weitere 2 h bei 80°C gerührt. Man erhielt ein bei Raumtemperatur wachsartiges, wasserlösliches Produkt.

Beispiel 6

Hydrophobierung von Polyvinylamin mit 1,2-Octadecylepoxid und anschließende Alkoxylierung

200 g einer 8,6 gew.- %igen wässrigen Polyvinylaminlösung (MW 30 000, pH 11,9, Hydrolysegrad 98,6 %, entsalzt) wurden mit 1,60 g einer Schmelze von Octadecylepoxid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde während 40 h bei 90°C gerührt.

100 g der obigen Reaktionslösung wurden bei 90°C mit 26,0 g Butylenoxid umgesetzt. Nach Abkühlen auf 50°C wurden 1,7 g einer 50 gew.- %igen wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid und 300 g Xylol zugegeben, das Wasser ausgekreist und das Reaktionsgemisch mit 34,8 g Ethylenoxid umgesetzt.

Xylol wurde abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend mit Wasserdampf gestrippt. Man erhielt das Produkt als wässrige Lösung.

Ausrüstung von Gewebeprobe

Als Ausrüstungsmittel wurde eine 1 gew.-%ige wässrige Lösung bzw. Dispersion der Polymere gemäß den Beispielen 1 bis 6 eingesetzt.

- 5 Flächengebilde aus Baumwolle (BW) der in Tabelle 1 jeweils angegebenen Größe mit einem Flächengewicht von 160 g/m² wurden mit den Ausrüstungsmitteln gemäß Beispielen 1 - 6 beidseitig besprüht, so dass die Auftragsmenge 2 %, bezogen auf das jeweilige Gewicht des trockenen Textilguts, betrug und dann in leicht feuchtem Zustand heiß gebügelt.

10

- Die so behandelten Gewebeproben wurden zum Vergleich mit unbehandelten Gewebeproben gleicher Größe und in Gegenwart von Ballastgewebe mit einem Flüssigwaschmittel bei 40°C in einer automatischen Haushaltswaschmaschine (Beladung zwischen 1,5 und 3,0 kg) gewaschen und anschließend im Trommeltrockner getrocknet. Zur Anwendung kam ein Standardwasch- bzw. Standardtrocknungsprogramm (Programm Buntwäsche 40°C bzw. Programm Schranktrocken). Nach dem Trocknen erfolgte eine visuelle Benotung der flächigen Gewebeproben in Anlehnung an die AATCC Testmethode 124, wobei die Note 1 bedeutet, daß das Gewebe sehr knittrig ist und viele Falten aufweist, während die Note 5 für knitter- und faltenfreies Gewebe vergeben wird. Die mit den Ausrüstungsmitteln A, B und C vorbehandelten Gewebeproben erhielten Noten von 2 bis 3,5. Im Gegensatz dazu erhielten die unbehandelten Gewebeproben jeweils Note 1.

20

Tabelle 1:

	BW (40 cm x 40 cm) Beladung 1,5 kg	BW (40 cm x 40 cm) Beladung 3,0 kg	BW (40 cm x 80 cm) Beladung 1,5 kg
unbehandelt	1	1	1
1	3,5	2,5	2,5
2	3	2	2,5
3	3,5	3	3
4	3	2,5	3
5	2	2	2
6	3	2	2,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien durch Behandeln der Textilien mit einem Ausrüstungsmittel und Trocknen der behandelten Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel eines oder mehrere wasserlösliche oder wasserdispergierbare hydrophob modifizierte Polyethylenimine und/oder Polyvinylamine enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel hydrophob modifizierte Homopolymerisate von Ethylenimin, die mit polyfunktionellen vernetzend wirkenden Verbindungen vernetzt sein können, als hydrophob modifizierte Polyethylenimine enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel hydrophob modifizierte Pfropfpolymerisate von Polyamidoaminen oder von Polyvinylaminen, die mit polyfunktionellen vernetzend wirkenden Verbindungen vernetzt sein können, als hydrophob modifizierte Polyethylenimine enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel hydrophob modifizierte zumindest teilverseifte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden, die mit polyfunktionellen vernetzend wirkenden Verbindungen vernetzt sein können, als hydrophob modifizierte Polyvinylamine enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Dialkylcarbonaten, Alkylencarbonaten und/oder C₁-C₄-Carbonsäuren modifiziert sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophob modifizierten Polyethylenimine und Polyvinylamine durch Umsetzung mit einem Hydrophobierungsreagenz, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus langkettigen linearen oder verzweigten Carbonsäuren, linearen oder verzweigten Alkylhalogeniden, Alkylepoxiden, Alkylketen-Dimeren, cyclischen

- 24 -

Dicarbonsäureanhydriden, Alkylisocyanaten und Chlorameisensäureestern von Fettalkoholen, erhältlich sind.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrophobierungsgrad der hydrophob modifizierten Polyethylenimine oder Polyvinylamine 0,1 bis 20 Gew.-% Hydrophobierungsreagenz, bezogen auf das fertige Produkt, beträgt.
- 10 8. Verwendung von hydrophob modifizierten Polyethyleniminen oder Polyvinylaminen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, in Textilbehandlungsmitteln, in festen und flüssigen Waschmittelformulierungen und Wäschepflegespülmitteln.
- 15 9. Verwendung von Ausrüstungsmitteln, enthaltend hydrophob modifizierte Polyethylenimine und/oder Polyvinylamine, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, bei der Herstellung der Textilien, bei der Textilbehandlung, im Textilwäsche-Hauptwaschgang, im Textilwäsche-Weichspülgang und beim Bügeln.
- 20 10. Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien, enthaltend hydrophob modifizierte Polyethylenimine und/oder Polyvinylamine, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind.
- 25 11. Textilbehandlungsmittel, enthaltend
 - a) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist,
 - 30 b) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
 - c) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer und/oder nichtionischer Tenside
 - 35 d) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Inhaltsstoffe wie weitere Netzmittel, Weichmacher, Gleitmittel, wasserlösliche, filmbildende und adhesive Polymere,

- 25 -

Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und Sprühhilfsmittel, und

5 e) 0 bis 99,9 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.

12. Feste Waschmittelformulierung enthaltend

10

a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist,

15

b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,

c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,

20

d) 0 bis 50 Gew.-% anorganische Builder,

e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,

25

f) 0 bis 60 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, kationische Tenside, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,

30

wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

13. Flüssige Waschmittelformulierung enthaltend

- 26 -

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist,
- 5 b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- 10 d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eine organische Cobuilder,
- 15 f) 0 bis 60 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, kationische Tenside, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, nicht wässrige Lösemittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine,
- 20 g) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,
- wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.
- 25 14. Wäschepflegespülmittel, enthaltend
- a) 0,05 % bis 40 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Polyethylenimins und/oder Polyvinylamins, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist,
- 30 b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids,
- 35 d) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside,

- 27 -

- 5 e) 0 bis 30 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Silicone, andere Gleitmittel, Benetzungsmittel, filmbildende Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel, und
- f) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,
- 10 wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 02/05424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/61 D06M15/356 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1974-74932V XP002215760 & JP 49 037000 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 5 April 1974 (1974-04-05) abstract	1,2,5
A	EP 0 978 556 A (PROCTER & GAMBLE) 9 February 2000 (2000-02-09) cited in the application claims	1,2,10
A	US 4 011 613 A (BERTONIERE NOELIE R ET AL) 15 March 1977 (1977-03-15) claims; examples	1,2,10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2002

Date of mailing of the international search report

24/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int al Application No

PCT/EP 02/05424

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 879 749 A (RODRIGUES KLEIN A ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) claims	1,10
A	US 4 520 143 A (JELLINEK THOMAS) 28 May 1985 (1985-05-28) claims	1,10
E	DE 100 60 373 A (BASF AG) 6 June 2002 (2002-06-06) page 5, line 40 -page 7, line 20; claims	1-14
P,X	DE 100 08 930 A (BASF AG) 30 August 2001 (2001-08-30)	1,6
A	claims 1,5,12	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int 1st Application No

PCT/EP 02/05424

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 49037000	A	05-04-1974	JP 1022922 C JP 55014197 B	28-11-1980 14-04-1980
EP 0978556	A	09-02-2000	EP 0978556 A1 AU 5332899 A BR 9912708 A JP 2002522650 T WO 0008127 A1	09-02-2000 28-02-2000 02-05-2001 23-07-2002 17-02-2000
US 4011613	A	15-03-1977	NONE	
US 5879749	A	09-03-1999	AU 751297 B2 AU 8189098 A EP 0908552 A2 SG 72857 A1 TW 406148 B	08-08-2002 01-04-1999 14-04-1999 23-05-2000 21-09-2000
US 4520143	A	28-05-1985	AU 530553 B2 AU 4680279 A DE 2967577 D1 EP 0006678 A1 JP 1445379 C JP 55006575 A JP 62053633 B US 4631226 A ZA 7901957 A	21-07-1983 15-11-1979 20-03-1986 09-01-1980 30-06-1988 18-01-1980 11-11-1987 23-12-1986 28-05-1980
DE 10060373	A	06-06-2002	DE 10060373 A1 AU 2960602 A WO 0246518 A2	06-06-2002 18-06-2002 13-06-2002
DE 10008930	A	30-08-2001	DE 10008930 A1 AU 3174301 A WO 0163036 A1	30-08-2001 03-09-2001 30-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 02/05424

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D06M15/61 D06M15/356 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1974-74932V XP002215760 & JP 49 037000 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 5. April 1974 (1974-04-05) Zusammenfassung	1,2,5
A	EP 0 978 556 A (PROCTER & GAMBLE) 9. Februar 2000 (2000-02-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,2,10
A	US 4 011 613 A (BERTONIERE NOELIE R ET AL) 15. März 1977 (1977-03-15) Ansprüche; Beispiele	1,2,10
	--- -/-- ---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/10/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 879 749 A (RODRIGUES KLEIN A ET AL) 9. März 1999 (1999-03-09) Ansprüche ---	1,10
A	US 4 520 143 A (JELLINEK THOMAS) 28. Mai 1985 (1985-05-28) Ansprüche ---	1,10
E	DE 100 60 373 A (BASF AG) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Seite 5, Zeile 40 -Seite 7, Zeile 20; Ansprüche ---	1-14
P,X	DE 100 08 930 A (BASF AG) 30. August 2001 (2001-08-30) Ansprüche 1,5,12 -----	1,6
A		14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte les Aldenzeichen

PCT/EP 02/05424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 49037000	A	05-04-1974	JP	1022922 C	28-11-1980
			JP	55014197 B	14-04-1980
EP 0978556	A	09-02-2000	EP	0978556 A1	09-02-2000
			AU	5332899 A	28-02-2000
			BR	9912708 A	02-05-2001
			JP	2002522650 T	23-07-2002
			WO	0008127 A1	17-02-2000
US 4011613	A	15-03-1977	KEINE		
US 5879749	A	09-03-1999	AU	751297 B2	08-08-2002
			AU	8189098 A	01-04-1999
			EP	0908552 A2	14-04-1999
			SG	72857 A1	23-05-2000
			TW	406148 B	21-09-2000
US 4520143	A	28-05-1985	AU	530553 B2	21-07-1983
			AU	4680279 A	15-11-1979
			DE	2967577 D1	20-03-1986
			EP	0006678 A1	09-01-1980
			JP	1445379 C	30-06-1988
			JP	55006575 A	18-01-1980
			JP	62053633 B	11-11-1987
			US	4631226 A	23-12-1986
			ZA	7901957 A	28-05-1980
DE 10060373	A	06-06-2002	DE	10060373 A1	06-06-2002
			AU	2960602 A	18-06-2002
			WO	0246518 A2	13-06-2002
DE 10008930	A	30-08-2001	DE	10008930 A1	30-08-2001
			AU	3174301 A	03-09-2001
			WO	0163036 A1	30-08-2001